

WO 02/076898

PCT/EP02/01083

Herstellung von Mineralwolle

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mineralwolle, wobei ausgehend von einer viskosen mineralischen Schmelze, die Silizium- und Metalloxide enthält, Fasern erzeugt werden, die dann zu einem Wollvlies weiterverarbeitet werden.

- 10 Mineralwolle gehört zu den meist genutzten Materialien für den Wärme-, Schall- und Brandschutz. Dies beruht darauf, daß Mineralwolle einerseits hervorragende Dämmeigenschaften besitzt und andererseits nicht brennbar (Schmelzpunkt über 1000°C), wasserabweisend, alterungsbeständig und leicht zu verarbeiten ist.

- 15 Die Grundmaterialien für Mineralwolle bilden Gesteine, wie z. B. Basalt und Dolomit, sowie Quarzsand und andere mineralische Zuschlagsstoffe. Für die Herstellung werden die Grundmaterialien bei Temperaturen zwischen 1300°C und 1600°C eingeschmolzen. Anschließend wird die viskose Mineralschmelze zerkleinert, was entweder mittels spezieller Zerkleinerungsrotoren oder -walzen oder auch durch ein Düsenblasverfahren erfolgt. Den Fasern werden dann
20 Binde- und gegebenenfalls Imprägniermittel zugesetzt, wonach eine Weiterverarbeitung zu einem Wollvlies erfolgt. Das Wollvlies wird dann verdichtet und zuletzt bei Temperaturen von 200°C bis zu 250°C ausgehärtet. Die Endprodukte sind üblicherweise Dämmplatten für Wärmeisolierung, Schallschutz und Brandschutz.

WO 02/076898

PCT/EP02/01083

2

Die WO 96/14274 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mineralwolle, bei dem die mineralische Ausgangsschmelze einen hohen Anteil an Aluminiumoxid (Al_2O_3) enthält. Die nach dem vorbekannten Verfahren hergestellten Mineralfasern haben den Vorteil, daß diese zwar haltbar aber trotzdem biologisch abbaubar sind, wenn die Fasern vom Menschen über die Atemwege aufgenommen werden. Durch den hohen Aluminiumoxidanteil haben die Mineralfasern eine hohe Alkalibeständigkeit, was sich positiv auf die Haltbarkeit in feuchter Umgebung und die Widerstandsfähigkeit gegen Witterungseinflüsse auswirkt. Durch den hohen Aluminiumoxidanteil wird gleichzeitig die Verarbeitbarkeit der Fasern verbessert, weil dadurch die Viskosität der Ausgangsschmelze erhöht wird.

Als Aluminiumoxid-Quelle werden üblicherweise natürlich vorkommende Materialien eingesetzt. Hier sind insbesondere Bauxit und Korund zu nennen. Diese Materialien werden aus dem Abbau der natürlichen Lagerstätten gewonnen. Ein großer Teil dieser Lagerstätten ist bereits heute weitgehend ausgebeutet. Aufgrund der Knappheit dieser Rohstoffe und aufgrund der hohen Transportkosten, welche mit der Ausbeutung von entlegenen Lagerstätten verbunden sind, ist der Einsatz natürlich vorkommender Mineralien als Aluminiumoxid-Quelle nachteiligerweise sehr teuer.

Die WO 85/01498 schlägt vor, für die Herstellung von Glas- bzw. Mineralfasern natürlich vorkommende Zeolithe als Silizium- und Aluminiumoxid-Quelle zu verwenden. Nachteiligerweise ist jedoch der Aluminiumoxid-Gehalt von natürlich vorkommenden Zeolithen vergleichsweise niedrig, so daß es für die Herstellung der Fasern erforderlich ist, weiteres Aluminiumoxid zuzusetzen, um die gewünschten Eigenschaften, insbesondere hohe Alkalibeständigkeit und gute Verarbeitbarkeit der Schmelze zu Fasern, zu erhalten. Zudem stellt die Verwendung von natürlichen Zeolithen als Ersatz für andere Aluminiumoxid-Materialien aus wirtschaftlichen Gründen keine Alternative dar.

Davon ausgehend liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, das eingangs beschriebene Verfahren zur Herstellung von Mineralwolle dahingehend zu verbessern, daß die Rohstoffkosten reduziert werden und daß gleichzeitig natürlich Ressourcen geschont werden.

WO 02/076898

PCT/EP02/01083

3

Diese Aufgabe wird ausgehend von einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß der mineralischen Schmelz in verbrauchtes Aluminiumsilikat-Katalysatormaterial zugesetzt wird, das wenigstens 35 Gew.-% Aluminiumoxid enthält.

- 5 Gemäß der Erfindung wird zunächst eine Mischung aus natürlich vorkommen-
den Gesteinen wie Diabas, Basalt, Dolomit und Quarzsand mit dem mehr als
35 % Al_2O_3 enthaltenden Katalysatormaterial hergestellt. Diese Mischung wird
dann, beispielsweise in einem Kupolofen, in eine Schmelze umgewandelt.
Üblich ist es auch, die einzelnen Komponenten zunächst mit einem Bindemittel
10 und Wasser zu Klinkern zu binden und diese dann getrocknet der Schmelze zu-
zugeben. Als Bindemittel kommen übliche Zementsorten in Frage, beispiels-
weise schnellbindender Portlandzement, aber auch Asche aus der Verbrennung
von Deinking-Rückständen der Altpapieraufbereitung, die einen hohen Mineral-
stoffgehalt haben. Die Klinker enthalten zumeist 8 bis 20 Gew.-% Bindemittel,
15 nach dem Trocknen. Mit der erfindungsgemäßen Mischung kann vorteilhafter-
weise problemlos erreicht werden, daß die Liquidus-Temperatur der Schmelze
im Bereich von etwa 1400°C liegt, wobei die Schmelze eine zur Fasererzeugung
geeignete Viskosität hat. Bei Bedarf kann die Viskosität der Schmelze durch Zu-
satz von Erdalkalimetalloxiden gesenkt werden.
- 20 Die resultierenden Fasern haben einen hohen Aluminiumoxidgehalt im Bereich
von etwa 20 Gew.-%. Dadurch sind vorteilhafte Eigenschaften der Fasern be-
dingt, wie gute Haltbarkeit und Beständigkeit gegen Feuchtigkeit, hohe Alkali-
resistenz und gute biologische Abbaubarkeit im leicht sauren pH-Bereich.

- Ein im Sinne der Erfindung geeignetes pulverförmiges Aluminiumsilikat-Kataly-
25 satormaterial mit hohem Al_2O_3 -Gehalt fällt in großen Mengen als Abfallstoff in
der chemischen Industrie an. Es handelt sich hierbei vor allem um verbrauchte
Cracking-Katalysatoren, die bei der Herstellung von Benzin aus Rohöl einge-
setzt werden. Die Aluminiumsilikat-Katalysatoren können, gegebenenfalls nach
einer vorherigen Aufbereitung durch Homogenisieren, zu geringen Kosten für
30 die Mineralwolle-Herstellung bereitgestellt werden, wodurch der Einsatz von
natürlichen Aluminiumoxid-Mineralien zum großen Teil ersetzt werden kann. Es
werden also gleichzeitig wertvolle Rohstoff, wie beispielsweise Bauxit, einge-

WO 02/076898

PCT/EP02/01083

4

spart und gleichzeitig große Mengen an Abfallstoffen einer sinnvollen Verwendung zugeführt.

Typische Aluminiumsilikat-Katalysatoren, die in der Petrochemie zum Cracken von Kohlenwasserstoff verwendet werden, bestehen zu etwa gleichen Teilen aus Siliziumoxid und Aluminiumoxid. Meist enthalten sie wenigstens 40 Gew.-% Aluminiumoxid und ebenfalls wenigstens 40 Gew.-% Siliziumoxid. Die übrigen Bestandteile, die in solchen Materialien üblicherweise enthalten sind, stören bei der Mineralwolle-Herstellung nicht, haben im Gegenteil sogar positive Auswirkungen auf die Eigenschaften der mineralischen Schmelze.

Vorteilhaft ist es, wenn das gemäß der Erfindung zugesetzte Aluminiumsilikat-Katalysatormaterial bis zu 5 Gew.-% Magnesiumoxid enthält. Geringe Menge von Magnesiumoxid reduzieren die Kristallisationstendenz der Schmelze, was vorteilhaft für die Faserherstellung ist.

Üblicherweise enthalten die in der chemischen Industrie anfallenden Katalysator-Abfälle bis zu 1 Gew.-% Titanoxid. Geringe Anteile von Titanoxid führen vorteilhafterweise zu einer weiter verbesserten Alkaliresistenz der erzeugten Fasern.

Vorteilhaft ist es weiter, wenn das gemäß der Erfindung zugesetzte Aluminiumsilikat-Katalysatormaterial bis zu 5 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumoxid enthält. Der Zusatz von Alkalioxiden führt insgesamt zu einer Herabsetzung der Schmelztemperatur der Ausgangsmischung, wodurch Energiekosten eingespart werden.

Vorteilhaft ist auch der Gehalt bis zu 5 Gew.-% Selten-Erd-Oxiden, der bei den in der Petrochemie eingesetzten Aluminiumsilikat-Katalysatoren üblich ist. es zeigt sich, daß sich kleine Menge von Lanthanoxid positiv auf die Eigenschaften der Schmelze wie auch der hergestellten Fasern auswirken.

In der Regel handelt es sich bei dem gemäß der Erfindung der mineralischen Schmelze zugesetzten Aluminiumsilikat-Katalysatormaterial um ein

WO 02/076898

PCT/EP02/01083

5

synthetisches Zeolithpulver. Bei den üblichen Cracking-Katalysatoren handelt es sich nämlich um synthetische Zeolithe mit einem vergleichsweise hohen Al_2O_3 -Gehalt. In der porösen Kristallstruktur der Zeolithe sind als aktive Zentren Lanthanide enthalten. Der Einsatz von Zeolithpulver hat, abgesehen von dem hohen Aluminiumoxid-Gehalt, eine Reihe von weiteren Vorteilen. Einerseits liegt in den Zeolithen eine gute chemische Durchmischung der Bestandteile vor, wodurch die Homogenität der Glasschmelze und die Reproduzierbarkeit bei der Faserherstellung begünstigt wird. Andererseits enthalten die Zeolithe nennenswerte Anteile von adsorbiertem Wasser. Die Materialien sind stark hygroskopisch und liegen üblicherweise in hydratisierter Form vor. Hydratisierte kristalline Materialien tendieren in der Regel dazu, bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zu schmelzen. Die Erniedrigung der Schmelztemperatur ist insbesondere bei der Herstellung von Mineralwolle wünschenswert, um Energiekosten zu sparen.

Zweckmäßigerweise wird das Zeolithpulver vor dem Zusatz zu der mineralischen Schmelze einer Vorbehandlung durch Kalzinierung unterzogen. Insbesondere wenn das Zeolithpulver als Abfall aus der Chemieindustrie stammt, ist eine derartige Vorbehandlung empfehlenswert, um die in dem Material verbliebenen Kohlenwasserstoffreste zu entfernen.

Vorteilhafterweise beträgt die Partikelgröße bei dem gemäß der Erfindung eingesetzten Zeolithpulver weniger als $100\text{ }\mu\text{m}$. Ein derartig feinkörniges Pulvermaterial läßt sich besonders leicht mit den übrigen Ausgangsstoffen vermischen und aufschmelzen.

Wenn es sich bei dem Zeolithpulver um Zeolith A, X, Y oder ZSM handelt, ist ein besonders hoher Anteil von Aluminiumoxid sichergestellt. Vorzugsweise werden die genannten Zeolithe, bei denen das Silizium-zu-Aluminium-Verhältnis zwischen 1 und 5 liegt, großtechnisch in der chemischen Industrie eingesetzt.

Als Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der folgenden Tabelle die Zusammensetzung eines Aluminiumsilikat-Katalysatormaterials angegeben, bei dem es sich um einen Cracking-Katalysator handelt, wie er üblicherweise in der chemischen Industrie zum Einsatz kommt:

WO 02/076898

PCT/EP02/01083

6

	Gew.-%
Al_2O_3	45,2
SiO_2	46,4
TiO_2	1,7
MgO	0,01
CaO	0,01
K_2O	0,03
CeO_2	0,01
La_2O_3	1,60
Nd_2O_3	0,03
Pr_6O_{11}	0,14

Ein besonders geeignetes Bindemittel ist ein Portland-Normzement nach
DIN 1164 mit einem Zuschlag an Elektrofilterasche, CEM-Rock 488 der Firma
s Anneliese Baustoffe in Ennigerloh, Deutschland.

WO 02/076898

PCT/EP02/01083

7

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Mineralwolle, wobei ausgehend von einer viskosen mineralischen Schmelze, die Silizium- und Metalloxide enthält,
s Fasern erzeugt werden, die dann zu einem Wollvlies weiterverarbeitet werden,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
daß der mineralischen Schmelze ein verbrauchtes Aluminiumsilikat-Katalysatormaterial zugesetzt wird, das wenigstens 35 Gew.-% Aluminiumoxid enthält.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zugesetzte Aluminiumsilikat-Katalysatormaterial wenigstens 40 Gew.-% Aluminiumoxid und wenigstens 40 Gew.-% Siliziumoxid enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zugesetzte Aluminiumsilikat-Katalysatormaterial bis zu 5 Gew.-% Magnesiumoxid
15 enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zugesetzte Aluminiumsilikat-Katalysatormaterial bis zu 1 Gew.-% Titanoxid enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zugesetzte Aluminiumsilikat-Katalysatormaterial bis zu 5 Gew.-% Natrium-
20 und/oder Kaliumoxid enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zugesetzte Aluminiumsilikat-Katalysatormaterial bis zu 5 Gew.-% Selten-Erd-Oxid , insbesondere Lanthanoxid n thält.

WO 02/076898

PCT/EP02/01083

8

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem zugesetzten Aluminiumsilikat-Katalysatormaterial um ein synthetisches Zeolithpulver handelt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das
5 Zeolithpulver vor dem Zusatz zu der mineralischen Schmelze einer Vorbehandlung durch Kalzinierung unterzogen wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße des Zeolithpulvers weniger als 100 µm beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das
10 Zeolithpulver Zeolith A, X, Y oder ZSM enthält.

11. Verwendung von pulverförmigem Cracking-Katalysator mit einem Aluminiumoxid-Gehalt von wenigstens 35 Gew.-% als Ausgangs- oder Zuschlagsstoff für die Mineralwolle-Herstellung.